

(12) NACH DEM VERtrag UBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VEROFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. April 2004 (15.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/031255 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/08,  
18/76, 18/66, C09D 11/00

13/1, 69207 Sandhausen (DE), EBERT, Sophia [DE/DE];  
117er Ehrenhof 5, 55118 Mainz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010656

(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram, J.; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. September 2003 (25.09.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,  
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 45 209.1 27. September 2002 (27.09.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRÜGER, Christian [DE/DE]; Neue Pforte 17b, 55291 Saulheim (DE).  
HEES, Ulrike [DE/DE]; C2, 20, 68159 Mannheim (DE).  
VAN GELDER, Richard [NL/DE]; Prinz Luitpold Str. 6, 67346 Speyer (DE). FÜSSER, Peter [DE/DE]; Gottlieb-Duttentheuer-Str. 74, 67454 Hassloch (DE).  
SCHULZ, Lothar [DE/DE]; August-Ziegelmüller-Str. 15, 69226 Nussloch (DE). BOHRMANN, Hans-Günter [DE/DE]; Königsbacherstr. 148, 67067 Ludwigshafen (DE). PUTTNER, Dieter [DE/DE]; Theodor Heuss Str.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/031255 A1

(54) Title: DRAWING LIQUIDS

(54) Bezeichnung: AUFZEICHNUNGSFLÜSSIGKEITEN

(57) Abstract: The invention relates to drawing liquids, preferably inks used for the ink jet method, comprising random polyurethane copolymers and one or several melamine derivatives as cross-linking agents.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind Aufzeichnungsflüssigkeiten, bevorzugt Tinten für das Ink-Jet-Verfahren, enthaltend statistische Polyurethancopolymere und ein oder mehrere Melaminderivate als Vernetzer.

---

## Aufzeichnungsflüssigkeiten

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere Tinten für den Ink-Jet-Druck.

An Tinten, die beim Ink-Jet-Verfahren (Tintenstrahldruckverfahren wie Piezo Ink Jet, 10 Continuous Ink Jet, Valve Jet) eingesetzt werden, werden hohe technische Anforderungen gestellt: Sie müssen eine zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d.h. sie sollen nicht koagulieren oder flokkulieren, und sie dürfen nicht zur Verstopfung der Druckerdüse führen, was insbesondere bei 15 pigmentierten, also im Medium unlösliche Farbmittelteilchen enthaltenden Tinten problematisch sein kann. Die Anforderungen an die Lagerstabilität dieser Tinten beinhaltet zusätzlich, dass sich die dispergierten Farbmittelteilchen nicht absetzen. Schließlich müssen die Tinten im Falle des Continuous Ink Jet stabil gegen den Zusatz von Leitsalzen sein und dürfen bei Erhöhung des Ionengehaltes keine Tendenz zum Ausflocken zeigen. Außerdem müssen die erhaltenen Drucke den koloristischen Anforderungen genügen, d.h. 20 hohe Brillanz und Farbtiefe zeigen, und gute Echtheiten, z.B. Lichtehttheit, und ein gutes Trocknungsverhalten aufweisen.

Diesen Anforderungen lässt sich durch geeignete Dispergieradditive begegnen. Aus der Literatur sind verschiedene Dispergieradditive bekannt, deren Eigenschaften jedoch weiter 25 optimiert werden müssen.

Nach dem Bedrucken eines Substrates, beispielsweise eines textilen Substrates, sollen die Tinten auf dem Substrat verbleiben und keinesfalls beispielsweise beim Waschen des Textils wieder in einer Waschflotte dispergiert werden. Hierfür ist der Zusatz eines 30 Bindemittels zur Tinte oder eine entsprechende Behandlung des Textils kurz vor oder aber nach dem Bedrucken erforderlich, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt beinhaltet.

WO 00/17250 beschreibt die Verwendung von Dispergiermitteln mit Blockcopolymerstruktur, bestehend aus einem di- oder polyfunktionellen Isocyanat und 35 einem Block, der an seinem Ende mit einer polaren Gruppe, beispielsweise COOH, terminiert ist und dessen Endgruppe mit beispielsweise Polyamiden oder Vinylgruppen

tragenden N-haltigen Heterocyclen umgesetzt wurde. Mit derartigen Dispergiermitteln hergestellte Tinten zeigen zwar sehr gute Eigenschaften in Bezug auf Reibechtheit und Wasserechtheit, jedoch lässt bei Drucken auf Textil die Fixierung nach mehreren Wäschchen noch Optimierungsbedarf erkennen. Desgleichen lässt die Fixierung bei Substraten deutlich nach, die gebogen, geknickt oder gefaltet werden.

WO 99/41320 beschreibt Tinten für den Tintenstrahldruck, die als Dispergiermittel Polyurethane mit beispielsweise Dimethylolpropionsäure oder Polyethylenmonomethylether als dispergierende Gruppen enthalten, und zwar statistisch über das Molekül verteilt. Die unter Verwendung der beschriebenen Polyurethane hergestellten Tinten zeichnen sich zwar durch gute Lagerstabilität und gute bis mäßig gute Druckeigenschaften aus, insbesondere was den Düsenausfall betrifft, jedoch ist die Fixierung der Drucke für kommerzielle Anwendungen zu gering.

WO 99/50364 beschreibt die Verwendung von Polyurethanen als Dispergiermittel in Tinten für das Ink Jet-Verfahren, die ein wasserlösliches sowie ein wasserunlösliches Lösemittel und Wasser enthalten. Die Polyurethane enthalten dispergierende, d.h. in Wasser löslich machende Gruppen, statistisch über das Molekül verteilt. Die Fixierung der Farbe lässt sich jedoch noch verbessern.

EP-A 0 739 959 beschreibt statistische Polyurethan-Copolymere und ihre Verwendung als Dispergiermittel.

WO 00/03081 beschreibt ein Verfahren zum Bedrucken textiler Substrate mit Hilfe des Tintenstrahldruckverfahrens durch Vorbehandlung des Substrats mit einem Bindemittel. Dieses Verfahren verlangt einen zusätzlichen Arbeitsschritt. Es ist aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll, eine Tinte zu entwickeln, die den zusätzlichen Arbeitsschritt unnötig macht. Als Bestandteil dieser Tinten sind die aus dem Stand der Technik bekannten Dispergiermittel jedoch ungeeignet.

Es bestand somit die Aufgabe, den Nachteilen des Standes der Technik abzuhelfen und neue Aufzeichnungsflüssigkeiten bereitzustellen, die insbesondere eine niedrige Viskosität aufweisen und Drucke mit guter Fixierung, Farbstärke und Brillanz und guten Gebrauchsechtheiten (Waschechtheit bzw. Nass- und Trockenreibechtheit) ergeben.

Gelöst wird die Aufgabe durch Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend statistische Polyurethancopolymere und Melaminderivate als Vernetzer.

Die Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten darüber hinaus organische oder anorganische 5 Farbmittel, gegebenenfalls weitere Dispergiermittel, Lösemittel sowie übliche Additive.

#### Statistische Polyurethancopolymere

Statistische Polyurethancopolymere werden aus einem oder mehreren verschiedenen 10 Di- oder Polyisocyanaten und einer oder mehreren verschiedenen weiteren Verbindungen, die mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, erhalten. Die sich von den Diisocyanaten einerseits und den weiteren Verbindungen ableitenden Einheiten andererseits sind alternierend angeordnet, wobei bei Verwendung von zwei oder mehr verschiedenen Diisocyanaten bzw. zwei oder mehr verschiedenen weiteren 15 Verbindungen diese Einheiten im gebildeten Polymer jeweils statistisch verteilt vorliegen. Statistische Polyurethancopolymere weisen dementsprechend keine Blockstruktur auf.

Unter Polyurethanen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht nur solche 20 Polymere zu verstehen, die ausschließlich durch Urethangruppen verknüpft sind, sondern in einem allgemeineren Sinne Polymere, die durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit Verbindungen erhalten werden können, die aktive Wasserstoffatome enthalten. Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung können also neben Urethangruppen auch Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Ester-, Ether-, Uretonimin-, Uretdion-, Isocyanurat- oder Oxazolidingruppen enthalten. Als 25 Übersicht sei beispielhaft genannt: Kunststoffhandbuch/Saechting, 26. Auflage, Carl-Hanser-Verlag, München 1995, Seite 491 ff. Insbesondere enthalten Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung Harnstoffgruppen.

Zur Herstellung der statistischen Polyurethancopolymere setzt man nach bekannten 30 Methoden ein oder mehrere Diisocyanate mit einer oder mehreren Verbindungen um, die zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen tragen. Daneben können in dem Umsetzungsgemisch auch in gewissem Umfang Verbindungen enthalten sein, welche nur eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe tragen. Dabei können das oder die Diisocyanate NCO-Gruppen mit gleicher oder verschiedener Reaktivität aufweisen. Diisocyanate mit 35 NCO-Gruppen gleicher Reaktivität können aromatische oder aliphatische Diisocyanate sein, bevorzugt sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethylendiisocyanat,

Hexamethylendiisocyanat, Octamethylendiisocyanat, Decamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, Tetradecamethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Tetramethylhexandiisocyanat, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) und 2,4- und 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan, wobei Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat besonders bevorzugt sind. Weitere besonders bevorzugte Diisocyanate sind m-Tetra-methylxylodiisocyanat (TMXDI) und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI).

5 Bevorzugte Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind die leicht und billig verfügbaren Isocyanate wie beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol als Vertreter für aromatische Diisocyanate oder aliphatische Diisocyanate, wie 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

10 15 Bevorzugte Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind die leicht und billig verfügbaren Isocyanate wie beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol als Vertreter für aromatische Diisocyanate oder aliphatische Diisocyanate, wie 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2,4,4- oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

20 Weitere Beispiele von Isocyanaten mit Gruppen unterschiedlicher Reaktivität sind 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat und 2,6-Tolylendiisocyanat.

Natürlich kann man auch Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Isocyanate verwenden.

25 Man kann auch Anteile des Diisocyanats durch Polyisocyanate, beispielsweise Triisocyanat oder Tetraisocyanat, ersetzen, um Verzweigungen in das statistische Polyurethancopolymere einzubauen.

30 Beispiele für Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen tragen wie beispielsweise OH, SH, NH<sub>2</sub> oder NHR, wobei R aus C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl ausgewählt wird, sind Diole und sekundäre Diamine. Bevorzugt sind sekundäre Diamine, beispielsweise 1,4-Butylen-N,N'-dimethylamin, und insbesondere lineare oder verzweigte Alkandiole oder Cycloalkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest. Insbesondere kommen in Frage:

35 Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, cis-1,2-Cyclohexandimethanol, trans-1,2-Cyclohexandimethanol sowie

trans-1,4-Cyclohexandimethanol. Man kann auch Gemische der vorstehend genannten Verbindungen einsetzen. Weiterhin sind Verbindungen geeignet, die verschiedene gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, beispielsweise Thioglykol oder Ethanolamin oder Methylendiethanolamin.

5

Beispiele für Verbindungen, die nur eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen tragen und die in gewissem Umfang, beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, enthalten sein können, sind Methyl-terminierte Polyethermonoole oder Polyestermonoole.

10

Bevorzugt wird ein Diisocyanat mit zwei oder mehr verschiedenen Diolen umgesetzt.

15

Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate und den Hydroxylgruppen und Aminogruppen der Verbindungen, die zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen trägt, beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Dialkylderivate von Zinndialkylsalzen aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Diol bzw. Diamin eingesetzt.

25

Die Synthese der statistischen Polyurethancopolymere wird im Allgemeinen in Substanz oder in einem aprotischen Lösemittel durchgeführt, beispielsweise in Tetrahydrofuran, Diethylether, Diisopropylether, Chloroform, Dichlormethan, Di-n-butylether, Aceton, N-Methylpyrrolidon (NMP), Xylol, Toluol, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) oder 1,4-Dioxan. Bevorzugte Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 10°C bis zum Siedepunkt des eingesetzten Lösemittels. Die Reaktion wird im Allgemeinen drucklos durchgeführt, jedoch kann sie auch im Autoklaven bei bis zu 20 bar durchgeführt werden.

35 Die Copolymerbildung wird vorzugsweise durch Zugabe eines sogenannten „Abstoppers“ beendet. Hierfür geeignet sind beispielsweise sekundäre Amine, Alkohole und Thiole,

bevorzugt sind sekundäre Amine, besonders bevorzugt sind Dialkylamine und Dialkanolamine. Beispiele sind Diethanolamin, Diethylamin, Dibutylamin und Ethanoethylamin.

5 Zusätzlich zu Diisocyanaten und Diolen kann man in das statistische Polyurethancopolymere hydrophile Gruppen einbauen. Als hydrophile Gruppe führt man bevorzugt Carboxylgruppen ein, die beispielsweise durch Dihydroxycarbonsäuren wie Dimethylolpropionsäure ("DMPS") oder Citronensäure eingeführt werden können. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man ein Sulfonsäuregruppen-  
10 haltiges Diol ein, beispielsweise das Michael-Addukt von Diethanolamin an Acrylaminopropansulfonsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Dimethylolpropionsäure. Weiterhin lassen sich ausgewählte Diole als zusätzliche hydrophile Komponenten einbauen: Polyethylenglykole mit 2 bis 50 Ethylen-Einheiten und einem bevorzugten zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 900 bis 2000 g/mol,  
15 Polypropylenglykole mit 2 bis 20 Propyleneinheiten, Poly-THF-Derivate mit 2 bis 10 Tetramethyleneinheiten sowie Polyesterpolyole, vorzugsweise Polyesterdiole. Unter Polyesterpolyolen werden gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether verstanden, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, bevorzugt enthalten sie zwei bis zehn und besonders bevorzugt genau zwei freie  
20 Hydroxylgruppen pro Molekül. Die durchschnittlichen Molekulargewichte  $M_n$  der Polyesterpolyole betragen von 250 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 450 bis 2000 g/mol.

Derartige Polyesterpolyole können in üblicher Weise durch Veresterung von einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren oder Mischungen von Dicarbonsäuren mit Tricarbonsäuren mit Diolen oder Triolen erhalten werden. Die Veresterung kann in Substanz oder auch durch azeotrope Veresterung in Anwesenheit eines Schleppmittels durchgeführt werden. Die Ausgangsstoffe für Polyesterpolyole sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Pimelinsäure, ortho-Phthalsäure oder deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate der vorstehend genannten Säuren wie beispielsweise Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise Dimethylester oder Diethylester, eingesetzt werden. Als Diole kommen bevorzugt in Frage: Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, cis-1,2-Cyclohexandimethanol, trans-1,2-Cyclohexandimethanol, Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und 1,2-Propandiols sowie Diole mit mindestens einer weiteren funktionellen Gruppe wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure.

Als Triole sind bevorzugt: Glycerin und Trimethylopropan.

Zu den einsetzbaren Diolen gehören auch Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole,  
5 deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt ist.

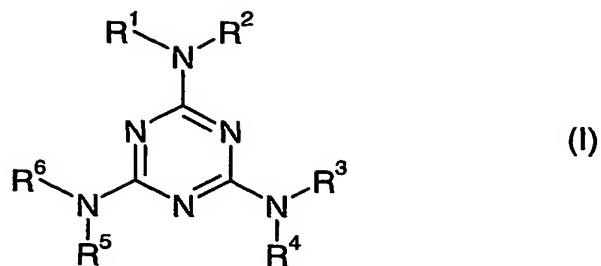
Als Polyetherpolyole kommen beispielsweise Umsetzungsprodukte von zwei- und/oder  
mehrwertigen Alkoholen mit einem oder mehreren Äquivalenten Ethylenoxid und/oder  
Propylenoxid in Frage. Bei Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischkondensationsprodukten kann  
10 die Umsetzung zweckmäßig so gesteuert werden, dass endständig überwiegend primäre  
Hydroxylgruppen erhalten werden. Weiterhin sind auch Polybutylenoxide einsetzbar. Die  
durchschnittlichen Molekulargewicht  $M_n$  der Polyetherpolyole betragen von 250 bis 4000  
g/mol, bevorzugt von 450 bis 2000 g/mol.

15 Zum weiteren Einsatz der statistischen Polyurethancopolymere neutralisiert man stark  
saure hydrophile Gruppen wie Carboxylgruppen und Sulfonsäuregruppen mit Basen.  
Vorzugsweise neutralisiert man sie mit flüchtigen Basen wie beispielsweise Ammoniak  
oder flüchtigen primären, sekundären oder tertiären Aminen, beispielsweise Methylamin,  
20 Ethylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Isopropylamin,  
Ethylidiisopropylamin, Di-n-butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin,  
Methyldiethanolamin, n-Propyldiethanolamin oder n-Butyldiethanolamin.

25 Spezielle in den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten eingesetzte statistische  
Polyurethancopolymere werden aus Gemischen von Neopentylglykol und Polyesterdiolen  
oder Gemischen von Dimethylpropionsäure und Polyetherdiolen als Diolkomponente und  
Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diphenyldiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat als  
Diisocyanatkomponente erhalten.

Vernetzer

30 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten ein oder mehrere  
verschiedene Melaminderivate als Vernetzer. Bevorzugte Melaminderivate sind die der  
allgemeinen Formel (I)



in denen die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> gleich oder verschieden und wie folgt definiert sind:

5 Wasserstoff oder (CH<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-R<sup>7</sup> oder CH<sub>2</sub>-OR<sup>7</sup> oder CH(OR<sup>7</sup>)<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-N(R<sup>7</sup>)<sub>2</sub>,

wobei z = 1 bis 10 ist und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus

10 Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-  
Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-  
Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-  
Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl und n-Dodecyl; bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie  
Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl,  
iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl,  
sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-  
Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

20 Alkoxyalkylen wie beispielsweise (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-H, (-CHCH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-H, (-CH<sub>2</sub>-  
CHCH<sub>3</sub>-O)<sub>m</sub>-H, (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-H, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 20,  
bevorzugt von 1 bis 10 und besonders bevorzugt von 1 bis 5 bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>5</sup> verschieden.

25 Besonders bevorzugt sind R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff. Besonders bevorzugt sind R<sup>3</sup> und  
R<sup>4</sup> gleich CH<sub>2</sub>-OH. Ganz besonders bevorzugt sind R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich Wasserstoff und R<sup>3</sup>  
gleich CH<sub>2</sub>-OH.

30 Melaminderivate der allgemeinen Formel (I) sind an sich bekannt und beispielsweise als  
Luwipal® der BASF Aktiengesellschaft und als Cymel® 327 der Firma Cytec im Handel  
erhältlich. Melaminderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung liegen im Allgemeinen  
nicht rein gemäß einer definierten Formel vor. Üblicherweise werden intermolekulare

Umlagerungen der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup>, also Umacetalisierungsreaktionen und Umaminalisierungsreaktionen, und auch zu einem gewissen Grade Kondensationsreaktionen und Abspaltungsreaktionen beobachtet. Die oben angegebene Formel (I) ist in dem Sinne zu verstehen, dass sie die stöchiometrischen Verhältnisse der 5 Substituenten definiert und auch intermolekulare Umlagerungsprodukte und Kondensationsprodukte und Abspaltungsprodukte mit umfasst.

Üblicherweise setzt man die statistischen Polyurethancopolymere und Melaminderivate in 10 einem Gewichtsverhältnis von 0,01 zu 1 bis 100 zu 1 ein, bevorzugt von 0,1 zu 1 bis 50 zu 1 und besonders bevorzugt von 1 zu 1 bis 10 zu 1 ein.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind vernetzbare Dispergierbindemittel, die durch Mischen der statistischen Polyurethancopolymere und eines oder mehrerer Melaminderivate erhältlich sind.

15 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Dispergierbindemittel. Das erfindungsgemäße Verfahren gelingt durch Vermischen von einem oder mehreren der vorstehend beschriebenen statistischen Polyurethancopolymeren mit einem oder mehreren Melaminderivaten, 20 beispielsweise in Kugelmühlen, Rührwerksmühlen, Dispensern, Dissolvern oder Korbmühlen. Beispiele für solche Aggregate sind Geräte der Fa. Getzmann oder der Fa. Skandex, die kommerziell erhältlich sind.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der 25 erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein oder mehrere der vorstehend beschriebenen statistischen Polyurethancopolymere mit einem oder mehreren feinteiligen anorganischen oder organischen Farbmitteln, Wasser, gegebenenfalls einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln und einem oder mehreren Melaminderivaten und gegebenenfalls 30 Hilfsstoffen (Additiven) innig vermischt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittel sowie ein Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten unter Verwendung 35 der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittel und/oder der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen erhält man durch intensives Vermischen der erfindungsgemäßen Dispergierbindemittelsysteme mit einem oder mehreren in Wasser oder Wasser/Lösungsmittelgemisch schwer löslichen Farbmitteln, beispielsweise in einer 5 Kugelmühle. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen so hergestellt, dass man auf die Isolierung der vernetzbaren Dispergierbindemittelsysteme verzichtet und die statistischen Polyurethancopolymeren mit einem oder mehreren Melaminderivaten, Wasser, gegebenenfalls einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln und einem oder mehreren in Wasser schwer löslichen Farbmittel 10 vermischt, beispielsweise in einer Kugelmühle bei Drücken von 1 bis 10 bar und Temperaturen von 0 bis 250°C. In einer Kugelmühle hergestellte Farbmittelzubereitungen werden auch als Anreibungen bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten neben den statistischen 15 Polyurethancopolymeren und den Melaminderivaten Wasser sowie in Wasser oder im Wasser/Lösungsmittel-Gemisch praktisch nicht lösliche, dispergierte feinteilige, organische oder anorganische Farbmittel, das sind nach der Definition in DIN 55944 Pigmente. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen 20 auch Farbmittelmischungen enthalten, vorzugsweise liegt jedoch nur ein Farbmittel vor. Als Schönungsmittel können diese Pigmentzubereitungen im Farbton dem Pigment ähnliche lösliche Farbstoffe, insbesondere Direkt-, Säure- oder Reaktivfarbstoffe enthalten.

Im Folgenden sind Beispiele für geeignete Pigmente genannt, wobei Küpenfarbstoffe aufgrund der Überschneidungen mit den organischen Pigmenten mit aufgeführt sind.

25

Organische Pigmente:

- Monoazopigmente: C.I. Pigment Brown 25; C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 und 67; C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 30 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 und 251; C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 und 183;
- Disazopigmente: C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44; C.I. Pigment Red 144, 166, 214 und 242; C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 35

16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188;

- Anthanthronpigmente: C.I. Pigment Red 168 (C.I. Vat Orange 3);

- Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;

5 - Anthrachinonpigmente: C.I. Pigment Yellow 147 und 177; C.I. Pigment Violet 31;

- Anthrapyrimidinpigmente: C.I. Pigment Yellow 108 (C.I. Vat Yellow 20);

- Chinacridonpigmente: C.I. Pigment Red 122, 202 und 206; C.I. Pigment Violet 19;

10 - Chinophthalonpigmente: C.I. Pigment Yellow 138;

- Dioxazinpigmente: C.I. Pigment Violet 23 und 37;

- Flavanthronpigmente: C.I. Pigment Yellow 24 (C.I. Vat Yellow 1);

- Indanthronpigmente: C.I. Pigment Blue 60 (C.I. Vat Blue 4) und 64 (C.I. Vat Blue 6);

15 - Isoindolinpigmente: C.I. Pigment Orange 69; C.I. Pigment Red 260; C.I. Pigment Yellow 139 und 185;

- Isoindolinonpigmente: C.I. Pigment Orange 61; C.I. Pigment Red 257 und 260; C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und 185;

20 - Isoviolanthronpigmente: C.I. Pigment Violet 31 (C.I. Vat Violet 1);

- Metallkomplexpigmente: C.I. Pigment Yellow 117, 150 und 153; C.I. Pigment Green 8;

- Perinonpigmente: C.I. Pigment Orange 43 (C.I. Vat Orange 7); C.I. Pigment Red 194 (C.I. Vat Red 15);

25 - Perylenpigmente: C.I. Pigment Black 31 und 32; C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179 (C.I. Vat Red 23), 190 (C.I. Vat Red 29) und 224; C.I. Pigment Violet 29;

- Phthalocyaninpigmente: C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 und 16; C.I. Pigment Green 7 und 36;

30 - Pyranthronpigmente: C.I. Pigment Orange 51; C.I. Pigment Red 216 (C.I. Vat Orange 4);

- Thioindigopigmente: C.I. Pigment Red 88 und 181 (C.I. Vat Red 1); C.I. Pigment Violet 38 (C.I. Vat Violet 3);

- Triarylcarboniumpigmente: C.I. Pigment Blue 1, 61 und 62; C.I. Pigment Green 1; C.I. Pigment Red 81, 81:1 und 169; C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; C.I. -Pigment Black 1 (Anilinschwarz);

- C.I. Pigment Yellow 101 (Aldazingelb);
- C.I. Pigment Brown 22;

Küpenfarbstoffe (außer den bereits oben genannten):

5

- C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 und 50;
- C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 und 31;
- C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 und 61;
- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 und 21;

10

- C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 und 74;
- C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 und 49;

15

- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 und 84;
- C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 und 65;

anorganische Pigmente:

20

- Weißpigmente: Titandioxid (C.I. Pigment White 6), Zinkweiß, Farbenzinkoxid; Zinksulfid, Lithopone; Bleiweiß;
- Schwarzpigmente: Eisenoxidschwarz (C.I. Pigment Black 11), Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz (C.I. Pigment Black 27); Ruß (C.I. Pigment Black 7);

25

- Buntpigmente: Chromoxid, Chromoxidhydratgrün; Chromgrün (C.I. Pigment Green 48); Cobaltgrün (C.I. Pigment Green 50); Ultramaringrün; Kobaltblau (C.I. Pigment Blue 28 und 36); Ultramarinblau; Eisenblau (C.I. Pigment Blue 27); Manganblau; Ultramarinviolett; Kobalt- und Manganviolett; Eisenoxidrot (C.I. Pigment Red 101); Cadmiumsulfoselenid (C.I. Pigment Red 108); Molybdatrot (C.I. Pigment Red 104); Ultramarinrot;

30

35

Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen (C.I. Pigment Brown 24, 29 und 31), Chromorange;

5 Eisenoxidgelb (C.I. Pigment Yellow 42); Nickeltitangelb (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 und 164); Chromtitangelb; Cadmiumsulfid und Cadmiumzinksulfid (C.I. Pigment Yellow 37 und 35); Chromgelb (C.I. Pigment Yellow 34), Zinkgelb, Erdalkalichromate; Neapelgelb; Bismutvanadat (C.I. Pigment Yellow 184);

10 – Interferenzpigmente: Metalleffektpigmente auf der Basis beschichteter Metallplättchen; Perlglanzpigmente auf der Basis metalloxidbeschichteter Glimmerplättchen; Flüssigkristallpigmente.

15

Als bevorzugte Pigmente sind dabei Monoazopigmente (insbesondere verlackte BONS-Pigmente, Naphthol AS-Pigmente), Disazopigmente (insbesondere Diarylgelbpigmente, 20 Bisacetessigsäureacetanilidpigmente, Disazopyrazolonpigmente), Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Perinonpigmente, Phthalocyaninpigmente, Triarylcarbonium-pigmente (Alkaliblaupigmente, verlackte Rhodamine, Farbstoffsalze mit komplexen Anionen), Isoindolinpigmente und Ruße zu nennen.

25 Beispiele für besonders bevorzugte Pigmente sind im einzelnen: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122 und 146, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 und 43 und C.I. Pigment Green 7.

30 Diese Pigmente können vorteilhaft zur Erstellung von Ink-Jet-Tintensets auf Basis der erfundungsgemäßen Farbmittelzubereitungen eingesetzt werden. Der Gehalt der einzelnen Tinten an den jeweiligen Pigmenten ist dabei an die jeweiligen Erfordernisse (z.B. Trichromie) anzupassen.

Folgende Pigmentkombinationen sind besonders zu empfehlen:

- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4 und C.I. Pigment Black 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7;
- 10 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5 und C.I. Pigment Green 7;
- C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 38 und C.I. Pigment Green 7;
- 15 - C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Blue 15:3 oder 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 43 und C.I. Pigment Green 7.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten in der Regel 0,01 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% Pigment.

Die ungelösten, dispergierten Pigmente sollten möglichst feinteilig sein. Bevorzugt haben 95%, besonders bevorzugt 99% der Farbmittelteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser von 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise von 0,5  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 25 bis zu 0,2  $\mu\text{m}$ . Bevorzugt beträgt der mittlere Teilchendurchmesser mindestens 0,05  $\mu\text{m}$ .

Wasser stellt den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen dar, wobei vollentsalztes Wasser, wie es mittels eines Ionenaustauschers erhältlich ist, bevorzugt ist. Der Wassergehalt beträgt üblicherweise von 30 bis 95 Gew.-%. Für die erfindungsgemäßen Zubereitungen ist dabei ein Wassergehalt von 40 bis 60 Gew.-% bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen weisen einen Gehalt von in der Regel 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 30 Gew.-% der statistischen Polyurethancopolymeren 35 auf.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen ein oder mehrere organische Lösungsmittel als Zusatz enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zusatz, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Das bevorzugt verwendete Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol. Polytetrahydrofuran kann auf bekannte Weise über kationische Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden. Dabei entstehen lineare Polytetramethylenglykole.

Als Zusatz eingesetzte andere organische Lösemittel sind im Allgemeinen schwer verdampfbare und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind. Unter schwer verdampfbaren Lösemitteln sind dabei einen Siedepunkt  $> 100^\circ\text{C}$  aufweisende Lösungsmittel zu verstehen.

Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol oder Glycerin.

Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2 Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylen glykol, Polyethylen glykol ( $M_w$  300 bis 500 g/mol), Diethylen glykolmonobutylether, Triethylen glykolmono-n-butylether, Pyrrolidon, N-5 Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmittel gemischt werden.

10 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% weitere (von Wasser verschiedene) Lösungsmittel.

15 Die Lösungsmittelkomponenten, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, kann vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

20 Die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiharnstoff.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen zur Herstellung von wässrigen Tinten für den Ink-Jet oder Tintenstrahldruck, ein Verfahren zur Herstellung von Tinten für den Ink-Jet oder Tintenstrahldruck unter Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen sowie die so hergestellten Tinten.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Tinten erfolgt durch Verdünnen der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen mit Wasser. Dabei kann man neben Wasser auch noch weitere Lösemittel und Hilfsmittel zugeben.

35 Wasser stellt den Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen Tinten dar, wobei vollentsalztes Wasser, wie es beispielsweise durch die Verwendung eines Ionenaustauschers erhältlich

ist, bevorzugt ist. Der Wassergehalt beträgt üblicherweise von 50 bis 95 Gew.-%. Für die erfindungsgemäßen Tinten ist dabei ein Wassergehalt von 60 bis 80 Gew.-% bevorzugt.

5 Die erfindungsgemäßen Tinten weisen einen Gehalt von in der Regel 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.-%, an statistischen Polyurethancopolymeren auf.

10 Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Tinten organische Lösungsmittel als Zusatz enthalten. Niedermolekulares Polytetrahydrofuran ist ein bevorzugter Zusatz, es kann allein oder vorzugsweise im Gemisch mit einem oder mehreren schwer verdampfbaren, in Wasser löslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

15 Das bevorzugt verwendete Polytetrahydrofuran hat üblicherweise ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 150 bis 500 g/mol, bevorzugt von 200 bis 300 g/mol und besonders bevorzugt von etwa 250 g/mol.

20 Wenn Polytetrahydrofuran im Gemisch mit weiteren organischen Lösungsmitteln vorliegt, werden hierfür im Allgemeinen schwer verdampfbare und damit eine wasserrückhaltende Wirkung besitzende organische Lösungsmittel eingesetzt, die in Wasser löslich oder mit Wasser mischbar sind. Unter schwer verdampfbaren Lösemitteln sind dabei einen 25 Siedepunkt > 100°C aufweisende Lösungsmittel zu verstehen.

Als Lösungsmittel eignen sich mehrwertige Alkohole, bevorzugt unverzweigte und verzweigte mehrwertige Alkohole mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol oder Glycerin.

30 Weitere geeignete Lösungsmittel sind Polyethylen- und Polypropylenglykole, worunter auch die niederen Polymere (Di-, Tri- und Tetramere) verstanden werden sollen, und deren Mono- (vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkylether. Bevorzugt sind Polyethylen- und Polypropylenglykole mit mittleren Molekulargewichten von 100 bis 1500 g/mol, insbesondere von 200 bis 800 g/mol, vor allem von 300 bis 500 g/mol. Als Beispiele seien Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Triethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether, Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykol und Di-, Tri- und Tetra-1,2- und -1,3-propylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether genannt.

Weiterhin als Lösungsmittel geeignet sind Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidone, deren Alkylkette vorzugsweise 1 bis 4, vor allem 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält. Beispiele für geeignete Alkylpyrrolidone sind N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

5

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Glycerin, Sorbit, Diethylenglykol, Polyethylenglykol ( $M_w$  300 bis 500 g/mol), Diethylenglykol-monobutylether, Triethylenglykolmono-n-butylether, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidon.

10

Polytetrahydrofuran kann auch mit einem oder mehreren (z.B. zwei, drei oder vier) der oben aufgeführten Lösungsmittel gemischt werden.

15

Die erfindungsgemäßen Tinten enthalten in der Regel 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% weitere (von Wasser verschiedene) Lösungsmittel.

20

Die Lösungsmittelkomponenten, insbesondere auch die genannten besonders bevorzugten Lösungsmittelkombinationen, können vorteilhaft durch Harnstoff (in der Regel 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung) ergänzt werden, der die wasserrückhaltende Wirkung des Lösungsmittelgemisches noch verstärkt.

25

Weiterhin geeignete Zusätze sind Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit und Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcit.

30

Die erfindungsgemäßen Tinten können weitere Hilfsmittel, wie sie insbesondere für wässrige Ink-Jet-Tinten und in der Druck- und Lackindustrie üblich sind, enthalten. Genannt seien z.B. Konservierungsmittel wie beispielsweise 1,2-Benzisothiazolin-3-on (kommerziell erhältlich als Proxel®-Marken der Fa. Avecia Lim.) und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd und/oder Tetramethylolacetylendiharnstoff, Protectole, Antioxidantien, Entgaser/Entschäumer wie beispielsweise Acetylendiole und ethoxylierte Acetylendiole, die üblicherweise 20 bis 40 mol Ethylenoxid pro mol Acetylendiol enthalten und gleichzeitig auch dispergierend wirken können, Mittel zur Regulierung der Viskosität, Verlaufshilfsmittel, Benetzer (z.B. benetzend wirkende Tenside auf der Basis von ethoxylierten oder propoxylierten Fett- oder Oxoalkoholen, Propylenoxid/Ethylenoxid-Blockcopolymeren, Ethoxylaten von Ölsäure oder Alkylphenolen,

Alkylphenoletersulfaten, Alkylpolyglycosiden, Alkylphosphonaten, Alkylphenylphosphonaten, Alkylphosphaten, Alkylphenylphosphaten oder bevorzugt Polyethersiloxan-Copolymeren, insbesondere alkoxylierten 2-(3-Hydroxy-propyl)heptamethyltrisiloxanen, die in der Regel einen Block aus 7 bis 20, vorzugsweise 7 bis 12, Ethylenoxideinheiten und 5 einen Block aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Propylenoxideinheiten aufweisen und in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-% in den Farbmittelzubereitungen enthalten sein können), Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer, Antistatikmittel, Basen wie beispielsweise Triethanolamin oder Säuren, 10 speziell Carbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure zur Regulierung des pH-Wertes. Wenn diese Mittel Bestandteil der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel 2 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbmittelzubereitung.

15 Die erfindungsgemäßen Tinten weisen üblicherweise eine dynamische Viskosität von 1 bis 20 mPa • s auf, vorzugsweise von 2 bis 15 mPa • s auf, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. Haake nach DIN 53019-1.

Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäßen Tinten beträgt in der Regel 24 bis 70 20 mN/m, insbesondere 30 bis 60 mN/m, gemessen mit einem Digital-Tensiometer K 10 der Fa. Krüss bei Raumtemperatur. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen liegt im Allgemeinen bei 5 bis 10, vorzugsweise bei 7 bis 9, gemessen mit einem pH-Meter 763 der Fa. Knick.

25 Die erfindungsgemäßen Tinten weisen eine besonders niedrige kinematische Viskosität auf, insbesondere im Vergleich zu solchen Tinten, die ein herkömmliches polymeres Bindemittel enthalten.

Zur Formulierung der erfindungsgemäßen Tinten kann man so vorgehen, dass die 30 statistischen Polyurethancopolymere mit Wasser, einem oder mehreren Pigmenten und einem oder mehreren Melaminderivaten sowie gegebenenfalls Zusätzen zu Anreibungen vermischt werden, wie oben beschrieben. Möglich ist jedoch, das oder die Melaminderivate erst bei der Verdünnung mit Wasser und somit der abschließenden Formulierung der Tinte zuzusetzen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensionalen Substraten nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tinten. Dazu druckt man die erfindungsgemäßen Farbmittelzubereitungen auf das Substrat auf.

5

Beim Ink-Jet-Verfahren werden die üblicherweise wässrigen Tinten in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Tinte gleichmäßig durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entweder über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kanüle (Bubble-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so die Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19 (8), Seiten 23 bis 29, 1987, und Band 21 (6), Seiten 27 bis 32, 1989, beschrieben.

10

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Tinten für das Continuous Ink-Jet-Verfahren und für das Verfahren mittels eines piezoelektrischen Kristalls.

15

Üblicherweise werden die nach dem Ink-Jet-Verfahren bedruckten Flächen mit Wärme behandelt, um die Drucke zu fixieren und das Dispergierbindemittelsystem zu vernetzen. Die Wärmeeinwirkung kann beispielsweise mit Wasserdampf oder Heißluft durchgeführt werden. Ein üblicher Temperaturbereich ist von 150 bis 180°C für 5 bis 8 Minuten. Bei Heißluft empfiehlt sich, das bedruckte Textil bei 180 bis 200°C während etwa einer Minute zu behandeln.

20

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nimmt man eine thermisch oder durch aktinische Strahlung, vorzugsweise im UV-Bereich, initiierte Vernetzung vor.

25

Als Substratmaterialien sind geeignet:

- cellulosehaltige Materialien wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,

- metallische Materialien wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- 5 - silikatische Materialien wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,
- polymere Materialien jeder Art wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymeren und Blockcopolymere, 10 biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- textile Materialien wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltige Materialien wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyestertermikrofasern und Glasfasergewebe, 15
- 20 - Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Velourleder,
- Lebensmittel und Kosmetika.

25 Die erfindungsgemäßen Tinten zeichnen sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften aus, vor allem gutem Anschreibverhalten und gutem Dauerschreibverhalten (Kogation) sowie gutem Trocknungsverhalten. Sie ergeben Druckbilder hoher Qualität, d.h. hoher Brillanz und Farbtiefe sowie hoher Reib-, Licht-, Wasser- und Nassreibechtheit. Besonders geeignet sind sie zum Drucken auf Textil. Besonders vorteilhaft ist, dass sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Bedrucken von Textilien besonders schnell und mit hohem Durchsatz pro Zeiteinheit durchführen lässt. Außerdem wurde gefunden, dass Fixierung der Bedruckung auch nach mehreren Wäschchen hervorragend ist. Desgleichen ist die Fixierung bei auch bei solchen Substraten ausgezeichnet, die einmal oder mehrfach gebogen, geknickt oder gefaltet werden.

30

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft Substrate, insbesondere textile Substrate, die nach einem der oben genannten erfindungsgemäßen Verfahren bedruckt wurden und sich durch besonders scharf gedruckte Bilder oder Zeichnungen mit ausgezeichneter Fixierung auszeichnen.

5

## Beispiele

### Beispiel 1

10 Herstellung eines statistischen Polyurethans

6,75 g Neopentylglykol, 7,03 g Dimethylolpropionsäure, 51,95 g eines Polyesterdiols und 53,01 g 4-4'-Diphenylmethandiisocyanat werden in 118,74 g Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von einem Tropfen Dibutylzinndilaurat unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Das Ende der Reaktion wird durch vollständiges Abreagieren von Isocyanat detektiert. Nach Abkühlung mit einem Eisbad wird die Reaktionslösung mit 6,25 g Diethanolamin (in 6,25 g THF gelöst) versetzt und mit 5,40 g Triethylamin neutralisiert. Nach Zugabe von 315 g Wasser wird THF abdestilliert.

15

### Beispiel 2

Herstellung eines statistischen Polyurethans

22,70 g Neopentylglykol, 23,60 g Dimethylolpropionsäure, 175,3 g eines Polyesterdiols und 178,40 g 4-4'-Diphenylmethandiisocyanat werden in 400 g wasserfreiem Aceton gelöst und nach Zugabe von einem Tropfen Dibutylzinndilaurat unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Das Ende der Reaktion wird durch vollständiges Abreagieren von Isocyanat detektiert. Nach Abkühlung mit einem Eisbad wird die Reaktionslösung mit 17,80 g Diethanolamin (in 61,40 g Aceton gelöst) versetzt und mit 17,80 g Triethylamin neutralisiert. Nach Zugabe von 500 g Wasser wird Aceton abdestilliert.

20

### Beispiel 3

Herstellung einer Farbmittelzubereitung

Die Anreibungen für die organischen Pigmente wurden auf einem Skandex mit 60 g 35 Glaskugeln (Größe 0,25 - 0,55 mm) hergestellt. Die Rezeptur ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Nach dem Einwiegen der flüssigen Rohstoffe, der Glaskugeln und dem

Pigment wurde in einer Schüttelapparatur (Skandex) geschüttelt. Danach wurde eine Probe der Zubereitung entnommen und die Teilchengröße bestimmt. Der pH-Wert wurde gemessen und gegebenenfalls mit Triethanolamin auf 7 bis 8 angehoben.

5 Tabelle 1: Rezeptur Farbmittelzubereitung

6,00 g	Pigment P.R.122
18,02 g	Dispergierbindemittel aus Beispiel 1, 33 gew.-%ig
0,30 g	Biozid Proxel XL2
2,69 g	MF-Harz
29,94 g	VE-Wasser

Nach 4-stündiger Dispergierung im Skandex wurde mit einem Teilchengrößenmeßgerät (Coulter LS230) die Partikelgröße zu 155 nm bestimmt.

10

**Beispiel 4**

Herstellung einer Tinte

Für die Tintenherstellung (Rezeptur siehe Tabelle 2) wurde Harnstoff in Wasser gelöst. 15 Danach wurden die in Tabelle 2 angegebenen Lösungsmittel der Reihe nach zugegeben und auf der Rollbank gut gemischt. Zum Schluß wurde die Farbmittelzubereitung zugegeben und die Mischung noch 15 Minuten weitergerührt.

20

25,00 g	Farbmittelzubereitung aus Beispiel 3, 10 gew.-%ig
1,00 g	Harnstoff
3,00 g	Butyltriglykol (Wasserrückhaltemittel)
7,00 g	Pluriol E 400 zur Einstellung der Oberflächenspannung
8,00 g	Glycerin
0,50 g	Biozid Proxel XL 2
0,50 g	Netzmittel Tego Wet 260
53,00 g	VE-Wasser

Die Viskosität der Tinte bei 25°C betrug 3,85 mPas, der pH-Wert 8,57. Die Tinte wurde über einen Glasfaser-Filter (Ausschlußgröße 1 µm) abgesaugt. Anschließend wurden die

Tinten mit einem Epson 3000 720dpi Piezo-Drucker auf Papier verdruckt. Der Drucktest auf Papier ergab einen streifenfreien Druck mit höchstens dem Ausfall von einer Düse pro 25 Seiten.

## 5 Beispiel 5

Anschließend wurde nach ISO-Norm 105-D02:1993 ein Reibechtheits- und nach ISO-Norm 105-C06:1994 ein Waschechtheitstest durchgeführt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt (1 = sehr schlecht, 5 = sehr gut):

10

Tabelle 3: Echtheiten von Drucken mit der Magenta-Tinte aus Beispiel 4

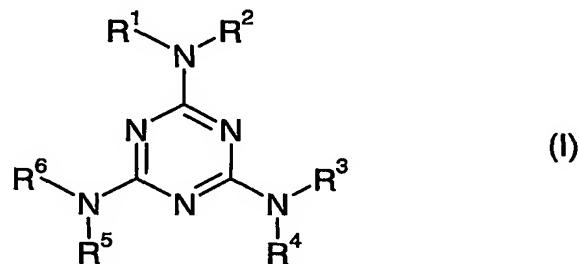
Substrat	Reibechtheit (trocken)	Reibechtheit (naß)	Waschechtheit
Baumwolle	4-5	3-4	4-5
Polyester-/Baumwolle-Gemisch (67%/33%)	4	3	3-4
Polyester-Stapelfaser	4	3-4	3-4
Polyester-Satin	4-5	4-5	3-4

## Patentansprüche

1. Aufzeichnungsflüssigkeiten, enthaltend statistische Polyurethancopolymere und ein oder mehrere Melaminderivate als Vernetzer.
- 5 2. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Tinten handelt.
- 10 3. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Tinten für das Ink-Jet-Verfahren handelt.
4. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere Melaminderivate der allgemeinen Formel

(I)

15



enthalten, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

20  $R^1$  bis  $R^6$  gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus Wasserstoff,  $(CH_2O)_zR^7$ ,  $CH_2-OR^7$ ,  $CH(OR^7)_2$  und  $CH_2-N(R^7)_2$

wobei  $z = 1$  bis  $10$  ist und  $R^7$  gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus

25 Wasserstoff,  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt;

Alkoxyalkylen, wie  $(-CH_2-CH_2-O)_m-H$ ,  $(-CHCH_3-CH_2-O)_m-H$ ,  $(-CH_2-CHCH_3-O)_m-H$ ,  $(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-H$ , wobei  $m$  eine ganze Zahl von  $1$  bis  $20$  ist.

30 5. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $R^1$  und  $R^2$  in Formel (I) Wasserstoff sind.

6. Aufzeichnungsflüssigkeiten nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>3</sup> in Formel (I) gleich CH<sub>2</sub>OH ist.
- 5 7. Dispergierbindemittel, erhältlich durch Vermischen von statistischen Polyurethancopolymeren und einem oder mehreren Melaminderivaten.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man statistische Polyurethancopolymera mit Wasser, gegebenenfalls einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, einem oder mehreren feinteiligen anorganischen oder organischen Farbmitteln, einem oder mehreren Melaminderivaten und gegebenenfalls Hilfsstoffen innig vermischt.
- 15 9. Farbmittelzubereitungen, enthaltend Dispergierbindemittel nach Anspruch 7, Wasser, gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel und ein feinteiliges anorganisches oder organisches Farbmittel.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispergierbindemittel nach Anspruch 7, Wasser, gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösungsmittel und ein feinteiliges anorganisches oder organisches Farbmittel miteinander vermischt.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispergierbindemittel nach Anspruch 7 mit Wasser, gegebenenfalls einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln und einem oder mehreren feinteiligen anorganischen oder organischen Farbmitteln und gegebenenfalls Hilfsstoffen innig vermischt, oder Farbmittelzubereitungen nach Anspruch 9 mit Wasser verdünnt.
- 30 12. Verfahren zum Bedrucken flächiger oder dreidimensionaler Substrate nach dem Ink-Jet-Verfahren unter Verwendung von Aufzeichnungsflüssigkeiten nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 35 13. Bedruckte flächige und dreidimensionale Substrate, erhältlich nach dem Verfahren nach Anspruch 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/10656

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/76 C08G18/66 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03 029362 A (COATES BROTHERS PLC ;WILSON DEREK EDWARD (GB); GRANT ALEXANDER (GB) 10 April 2003 (2003-04-10) claims 1,4,9 ----	1-13
X	WO 01 34394 A (KIMELBLAT JANKIEL ;FRENKEL MOSHE (IL); NITZAN BOAZ (IL); FIGOV MUR) 17 May 2001 (2001-05-17) example 9 ----	1-13
X	WO 00 22055 A (GEN ELECTRIC CO PLC) 20 April 2000 (2000-04-20) examples 1,6 ----	1-7,12, 13
X	DE 41 07 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10 September 1992 (1992-09-10) page 5, line 22 -page 6, line 27 ----	7,9,10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 December 2003	23/12/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Lanz, S

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10656

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 03029362	A	10-04-2003	WO	03029362 A2		10-04-2003
WO 0134394	A	17-05-2001	AU	1296301 A		06-06-2001
			EP	1244547 A1		02-10-2002
			WO	0134394 A1		17-05-2001
			JP	2003513824 T		15-04-2003
WO 0022055	A	20-04-2000	US	6140391 A		31-10-2000
			AU	6214799 A		01-05-2000
			EP	1123357 A1		16-08-2001
			WO	0022055 A1		20-04-2000
DE 4107136	A	10-09-1992	DE	4107136 A1		10-09-1992
			AT	165257 T		15-05-1998
			AU	647589 B2		24-03-1994
			AU	1201692 A		06-10-1992
			CA	2105294 A1		07-09-1992
			CN	1064692 A , B		23-09-1992
			DE	59209304 D1		28-05-1998
			DK	574417 T3		22-02-1999
			WO	9215405 A1		17-09-1992
			EP	0574417 A1		22-12-1993
			ES	2118128 T3		16-09-1998
			JP	6500146 T		06-01-1994
			JP	7068494 B		26-07-1995
			US	5368944 A		29-11-1994
			ZA	9200818 A		28-10-1992

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10656

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G18/08 C08G18/76 C08G18/66 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 03 029362 A (COATES BROTHERS PLC ; WILSON DEREK EDWARD (GB); GRANT ALEXANDER (GB) 10. April 2003 (2003-04-10) Ansprüche 1,4,9	1-13
X	WO 01 34394 A (KIMELBLAT JANKIEL ; FRENKEL MOSHE (IL); NITZAN BOAZ (IL); FIGOV MUR) 17. Mai 2001 (2001-05-17) Beispiel 9	1-13
X	WO 00 22055 A (GEN ELECTRIC CO PLC) 20. April 2000 (2000-04-20) Beispiele 1,6	1-7, 12, 13
X	DE 41 07 136 A (BASF LACKE & FARBEN) 10. September 1992 (1992-09-10) Seite 5, Zeile 22 -Seite 6, Zeile 27	7, 9, 10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 2003	23/12/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Lanz, S

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03029362	A	10-04-2003	WO	03029362 A2		10-04-2003
WO 0134394	A	17-05-2001	AU	1296301 A	06-06-2001	
			EP	1244547 A1	02-10-2002	
			WO	0134394 A1	17-05-2001	
			JP	2003513824 T	15-04-2003	
WO 0022055	A	20-04-2000	US	6140391 A	31-10-2000	
			AU	6214799 A	01-05-2000	
			EP	1123357 A1	16-08-2001	
			WO	0022055 A1	20-04-2000	
DE 4107136	A	10-09-1992	DE	4107136 A1	10-09-1992	
			AT	165257 T	15-05-1998	
			AU	647589 B2	24-03-1994	
			AU	1201692 A	06-10-1992	
			CA	2105294 A1	07-09-1992	
			CN	1064692 A ,B	23-09-1992	
			DE	59209304 D1	28-05-1998	
			DK	574417 T3	22-02-1999	
			WO	9215405 A1	17-09-1992	
			EP	0574417 A1	22-12-1993	
			ES	2118128 T3	16-09-1998	
			JP	6500146 T	06-01-1994	
			JP	7068494 B	26-07-1995	
			US	5368944 A	29-11-1994	
			ZA	9200818 A	28-10-1992	